

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-325203

(43)Date of publication of application : 12.12.1995

(51)Int.Cl. G02B 1/11
G02B 5/30
G02F 1/1335

(21)Application number : 06-141168 (71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 31.05.1994 (72)Inventor : TAKEMATSU KIYOTAKA

(54) ANTIDAZZLE AND ANTIREFLECTION FILM, POLARIZING PLATE AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an antireflection film which has simultaneously an antidazzle property and antireflection property, is capable of lessening reflection of light at the boundary between the respective layers in the inside and has an excellent inter-layer adhesion property between a low-refractive index layer and an antidazzle layer and a high antireflection effect, a polarizing plate formed by using this antireflection film and a liquid crystal display device.



CONSTITUTION: This antidazzle and antireflection film is produced by forming the antidazzle layer 2 having fine ruggedness on the surface directly or via other layer on a transparent liquid crystal base material film 1 and forming the low-refractive index material layer 3 having the refractive index lower than the refractive index of the antidazzle layer 2 on this antidazzle layer 2. The low-refractive index material layer 3 is formed by laminating two kinds of a first low-refractive index material layer 4 and second low-refractive index material layer 5 varying from each other in this order. The refractive index of the antidazzle layer 2 is higher than the refractive index of the layers (for example, the transparent base material film, primer layer, adhesive layer, second hard coating layer, etc.) of the antidazzle layer 2 in contact with the surface on the side opposite to the surface with which the low-refractive index material layer 3

maintains contact.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.12.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51) Int.Cl.⁶

G 02 B 1/11

5/30

G 02 F 1/1335

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

5 1 0

G 02 B 1/10

A

審査請求 未請求 請求項の数18 FD (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平6-141168

(22)出願日

平成6年(1994)5月31日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 竹松 清隆

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

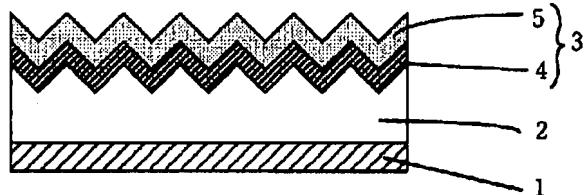
(74)代理人 弁理士 小西 淳美

(54)【発明の名称】 防眩性反射防止フィルム、偏光板及び液晶表示装置

(57)【要約】

【目的】 防眩性と反射防止性を同時に備え、かつ内部の各層間の界面における光の反射を低減することができ、更に低屈折率層と防眩層との層間密着性に優れた、反射防止効果の高い反射防止フィルム、及び前記反射防止フィルムを用いた偏光板及び液晶表示装置を提供することを目的とする。

【構成】 透明基材フィルム1上に直接、又は他の層を介して、表面が微細な凹凸状の防眩層2が形成されており、この防眩層2上に、防眩層2よりも低い屈折率を有する低屈折率層3が形成されてなる。この低屈折率層3は異なる2種類の第1低屈折率層4、及び第2低屈折率層5がこの順に積層されて形成されている。防眩層2の屈折率は、該防眩層2の、該低屈折率層3が接している面とは反対側の面に接している層(例えば透明基材フィルム、プライマー層、接着剤層、第2ハードコート層等)の屈折率よりも高い。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基材フィルム上に直接、又は他の層を介して、表面が微細な凹凸状の防眩層が形成されており、前記防眩層上に、前記防眩層よりも低い屈折率を有する低屈折率層が形成されてなる反射防止フィルムにおいて、前記低屈折率層は異なる2種類の第1低屈折率層、第2低屈折率層がこの順に積層されて形成されており、かつ防眩層の屈折率が、前記防眩層の、前記低屈折率層が接している面とは反対側の面に接している層の屈折率よりも高いことを特徴とする防眩性反射防止フィルム。

【請求項2】 請求項1の防眩性反射防止フィルムにおいて、前記防眩層はバインダー樹脂を主体とする層からなることを特徴とする、防眩性反射防止フィルム。

【請求項3】 請求項1又は2記載の防眩性反射防止フィルムにおいて、第1低屈折率層又は第2低屈折率層のいずれか一方が SiO_x ($x : 1.8 < x < 2.2$) からなることを特徴とする防眩性反射防止フィルム。

【請求項4】 請求項3記載の防眩性反射防止フィルムにおいて、前記第1低屈折率層が MgF_2 で、前記第2低屈折率層が SiO_x からなることを特徴とする防眩性反射防止フィルム。

【請求項5】 請求項3記載の防眩性反射防止フィルムにおいて、前記第1低屈折率層が SiO_x で、第2低屈折率層が MgF_2 からなることを特徴とする防眩性反射防止フィルム。

【請求項6】 請求項1、2、3、4又は5記載の防眩性反射防止フィルムにおいて、第1層及び第2層の膜厚がそれぞれ10～100nmであることを特徴とする防眩性反射防止フィルム。

【請求項7】 請求項1、2、3、4、5、又は6記載の防眩性反射防止フィルムにおいて、前記低屈折率層の合計の膜厚が50～200nmであることを特徴とする防眩性反射防止フィルム。

【請求項8】 請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の防眩性反射防止フィルムにおいて、前記低屈折率層が気相法により形成されていることを特徴とする防眩性反射防止フィルム。

【請求項9】 請求項8記載の防眩性反射防止フィルムにおいて、前記気相法がプラズマCVD法であることを特徴とする防眩性反射防止フィルム。

【請求項10】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9記載の防眩性反射防止フィルムにおいて、前記防眩層がハード性能を有することを特徴とする防眩性反射防止フィルム。

【請求項11】 請求項2、3、4、5、6、7、8、9又は10記載の防眩性反射防止フィルムにおいて、前記バインダー樹脂の光性分子又は原子として、(1)芳香族環、(2)F以外のハロゲン原子、(3)S、N、Pの原子、から選ばれた1種あるいは2種類以上の分子

及び/又は原子を含むことを特徴とする防眩性反射防止フィルム。

【請求項12】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10又は11記載の防眩性反射防止フィルムにおいて、前記バインダー樹脂が熱硬化型樹脂及び/又は電離放射線硬化型樹脂であることを特徴とする防眩性反射防止フィルム。

【請求項13】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11又は12記載の反射防止フィルムにおいて、前記防眩層の膜厚が0.5μm以上であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項14】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は13記載の防眩性反射防止フィルムにおいて、前記防眩層が前記バインダー樹脂の屈折率よりも高い屈折率1.5以上の高屈折率超微粒子を含むことを特徴とする防眩性反射防止フィルム。

【請求項15】 請求項14記載の防眩性反射防止フィルムにおいて、前記高屈折率微粒子は ZnO 、 TiO_2 、 Ce_2O_3 、 SnO_2 、 ITO 、 CeO_2 から選ばれた一種以上の微粒子であることを特徴とする防眩性反射防止フィルム。

【請求項16】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14又は15記載の防眩性反射防止フィルムにおいて、前記他の層が接着剤層、プライマー層及び/又はハードコート層が設けられていることを特徴とする防眩性反射防止フィルム。

【請求項17】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15又は16記載の防眩性反射防止フィルムが偏光素子にラミネートされていることを特徴とする偏光板。

【請求項18】 請求項17記載の偏光板が、液晶表示装置の構成要素として用いられていることを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ワープロ・コンピュータ・テレビ等の各種ディスプレイ、液晶表示装置に用いる偏光板の表面、透明プラスチック類サングラスレンズ・度付き眼鏡レンズ・カメラ用ファインダーレンズ等の光学レンズ、各種計器のカバー、自動車・電車等の窓ガラス等の表面の反射防止に優れた、防眩性反射防止フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、カーブミラー、バックミラー、ゴーグル、窓ガラスやパソコン・ワープロ等のディスプレイ、その他種々の商業ディスプレイ等には、ガラスやプラスチック等の透明基板が用いられており、これらの透明基板を通して物体や文字、図形の視覚情報を、あるいはミラーでは透明基板を通して反射層からの像を観察する場合に、これらの透明基板の表面が光で反射して内部

の視覚情報が見えにくいという問題があった。

【0003】このような透明基板の反射を防止する方法としては、従来、ガラスやプラスチックの表面に反射防止塗料を塗布する方法、ガラス・プラスチック基材等の透明基板の表面に膜厚0.1μmの程度のMgF₂やSiO₂等の薄膜を蒸着やスパッタリング等により形成する方法、プラスチックレンズ等のプラスチック表面に電離放射線硬化型樹脂を塗工し得られたハードコート層上にMgF₂やSiO₂等の薄膜を形成する方法、電離放射線硬化型樹脂等によるハードコート層上に低屈折率の塗膜を形成する方法があった。

【0004】前記ガラス上に形成された膜厚0.1μm程度のMgF₂の薄膜を更に説明する。入射光が薄膜に垂直に入射する場合に、特定の波長をλ₀とし、この波長に対する反射防止膜の屈折率をn₀、反射防止膜の厚みをh、及び基板の屈折率をn_gとすると、反射防止膜が光の反射を100%防止し、光を100%透過するための条件は、次の式(1)及び(2)の関係を満たすことが必要であることは既に知られている(サイエンスライブラリ 物理学=9「光学」70~72頁、昭和55年、株式会社サイエンス社発行)。

【0005】

$$[数1] n_0 = \sqrt{n_g} \quad \text{式(1)}$$

【0006】

$$[数2] n_0 \cdot h = \lambda_0 / 4 \quad \text{式(2)}$$

【0007】ガラスの屈折率n_g=約1.5であり、MgF₂膜の屈折率n₀=1.38、入射光の波長λ₀=5500Å(基準)と既に知られているので、これらの値を前記式(2)に代入すると、反射防止膜の厚みhは約0.1μmが最適であると計算される。

【0008】前記式(1)によれば、光の反射を100%防止するためには、上層塗膜の屈折率がその下層塗膜の屈折率の約平方根の値になるような材料を選択すればよいことが分かり、このような原理を利用して、上層塗膜の屈折率を、その下層塗膜の屈折率よりも若干低い値として光の反射防止を行なうことが従来行なわれていた。

【0009】また従来、外部又は内部から発散される光をある程度ディスプレイなどの表面で拡散させて眩しくないようにするために、ディスプレイなどの表面に防眩処理を施していた。このような防眩処理には、例えば、二酸化ケイ素などのフィラーを含む樹脂を、ディスプレイ表面に塗工したり、あるいは透明基板に二酸化ケイ素などのフィラーを含む樹脂が塗工されてなる防眩基材をディスプレイ表面に添着したりしていた。

【0010】特に、液晶ディスプレイなどの表示体の表面には、光のシャッターの役目をするフィルム状の偏光素子が設けられているが、偏光素子自体がハード性能に劣るために、ガラス、透明プラスチック板、又は透明プラスチックフィルムなどのプラスチックからなる透明保

護基板により保護されて、偏光板が形成されている。しかしながら、透明プラスチック板又は透明プラスチックフィルムなどのプラスチックからなる透明保護基板自体においても傷がつきやすいので、近年、このような偏光板の表面にハード性能を持たせたものが開発されている。このような技術として、例えば、特開平1-105738号公報に記載されるものがある。

【0011】この公報には、偏光素子に貼合されて偏光板を構成するための、ハード性能、防眩性が付与された透明保護基板、即ち、光制御用トリアセテートフィルムが開示されている。このフィルムは、未ケン化のトリアセテートフィルムの一方の面に、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂からなる硬化塗膜を設けることにより耐擦傷性に優れたトリアセテートフィルムとしている。

【0012】前記耐擦傷性に優れたトリアセテートフィルムに更に防眩性を付与するためには従来、前記紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂に無定形シリカを添加した樹脂組成物をトリアセテートフィルムの表面に塗布して硬化させている。このようにして得られたトリアセテートフィルムを偏光素子と貼合させて偏光板とする際に、偏光素子との接着性を上げるため及び静電防止のためにアルカリによるケン化処理を行ない、その後に、偏光素子と貼合させて偏光板を製造している。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ガラス・プラスチック基材等の透明基板の表面に膜厚0.1μmの程度のMgF₂やSiO₂等の薄膜を蒸着やスパッタリング等により形成する方法、プラスチックレンズ等のプラスチック表面に電離放射線硬化型樹脂を塗工し得られたハードコート層上にMgF₂やSiO₂等の薄膜を形成する方法、電離放射線硬化型樹脂等によるハードコート層上に上に低屈折率の塗膜を形成する方法等によって得られる前記従来の反射防止フィルムにおいては、MgF₂膜単独の場合は充分に低い屈折率を有しているものの、プラスチック基材又はハードコート層との密着性、ハード性能等に乏しく、SiO₂膜単独では、プラスチック基材又はハードコート層との密着性、ハード性能等には優れているが、充分に低い屈折率を有していないため、光学的反射防止効果に乏しいという問題があった。

【0014】又、前記従来の透明プラスチックフィルム及び透明プラスチック板等の透明保護基板のハード性能を改善するために形成された塗膜は通常数μmと厚いため、外部から入射した光がこの塗膜と他の層との界面において反射されるため、反射防止効果を低減させる原因となっていた。

【0015】一方、透明プラスチックフィルム上の最表面に反射防止層を形成した前記従来の反射防止フィルムは、低屈折率層の厚みが約0.1μm前後と薄いため、

形成された反射防止フィルムはハード性能に劣り、傷付きやすいという問題があった。

【0016】そこで本発明の目的は、防眩性と反射防止性を同時に備え、かつ内部の各層間の界面における光の反射を低減することができ、更に低屈折率層と防眩層との層間密着性に優れた、反射防止効果の高い反射防止フィルム、及び前記反射防止フィルムを用いた偏光板及び液晶表示装置を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】前記した問題点を解決するため、本発明の防眩性反射防止フィルムは、透明基材フィルム上に直接、又は他の層を介して、表面が微細な凹凸状の防眩層が形成されており、前記防眩層上に、前記防眩層よりも低い屈折率を有する低屈折率層が形成されてなる防眩性反射防止フィルムにおいて、前記低屈折率層は異なる2種類の第1低屈折率層、第2低屈折率層がこの順に積層されて形成されており、かつ防眩層の屈折率が、前記防眩層の、前記低屈折率層が接している面とは反対側の面に接している層（例えば透明基材フィルム、プライマー層、接着剤層、第2ハードコート層等）の屈折率よりも高いことを特徴とする。

【0018】前記本発明の反射防止フィルムは、前記第1低屈折率層又は第2低屈折率層のいずれか一方が SiO_x からなることが望ましく、前記第1低屈折率層及び第2低屈折率層の組合せとしては例えば、①第1低屈折率層： MgF_2 、第2低屈折率層： SiO_x 、②第1低屈折率層： SiO_x 、第2低屈折率層： MgF_2 、が考えられる。又、前記第1低屈折率層及び第2低屈折率層の膜厚がそれぞれ10～100nmであることが望ましく、更にその合計の膜厚が50～200nmであることが望ましい。

【0019】又、前記第1低屈折率層及び第2低屈折率層は気相法により形成することができ、前記気相法として望ましくはプラズマCVD法を用いることができる。

【0020】又、前記防眩層はバインダー樹脂を主体とする層からなるのが好ましく、更にハード性能が付与されていてもよい。前記バインダー樹脂の光性分子又は原子として、（1）芳香族環、（2）F以外のハロゲン原子、（3）S、N、Pの原子、から選ばれた1種あるいは2種類以上の分子及び／又は原子を含むものを用いることができ、更に熱硬化型樹脂及び／又は電離放射線硬化型樹脂を用いることもできる。

【0021】又、前記防眩層の膜厚は0.5μm以上で

よく、前記バインダー樹脂の屈折率よりも高い屈折率1.5以上の高屈折率超微粒子（例えば、 ZnO 、 TiO_2 、 Ce_2O_3 、 Sb_2O_5 、 SnO_2 、ITO、 CeO_2 等）を含んでいてもよい。又、本発明の偏光板は、前記本発明の防眩性反射防止フィルムが偏光素子にラミネートされていることを特徴とする。

【0022】又、本発明の液晶表示装置は、前記本発明の偏光板が液晶表示装置の構成要素として用いられていることを特徴とする。以下に、本発明の各構成について、更に具体的な詳細な説明をする。

【0023】防眩性と反射防止性

本発明において、防眩とは、ディスプレイ等の表面に形成された防眩層表面の微細な凹凸により、又は、防眩層内に配置されたマット剤により、外光の反射が拡散されて拡散反射となり、蛍光灯等の画面への映り込みが減少される現象をいう。このような防眩層においては、表示体からの透過光が拡散されてしまうため、解像度、コントラストが低下するという欠点がある。

【0024】又、本発明において反射防止とは、外光の反射エネルギーを干渉作用によって低下させるため、外光の映り込みが若干低減され、表示体からの透過光量が増大されるため（即ち、反射が低減されるため）、解像度、コントラストが高まる現象をいう。

【0025】よって、防眩性反射防止フィルムは、反射防止性に防眩性が付与された反射防止フィルムとなり、例えばこのようなフィルムを表示装置に使用した場合、低反射となると同時に透過率が際立って上昇し、映像が明るく、コントラストが上がり、視認性がよいという特徴を有する。

【0026】本発明において、防眩性反射防止とは、防眩性と反射防止性の双方の欠点を補うようにしたものであり、光の正反射、拡散反射、外光映り込み、コントラスト等が改善されている。特に、防眩性が付与されたフィルムは、バックから透過されてくる光が拡散透過されて、このようなフィルムを表示装置に使用した場合、表面の映像が暗くなる欠点があったが、本発明の防眩性反射防止フィルムは、低反射となると同時に透過率が際立って上昇するという特徴を有するので、映像が明るく、コントラストが上がり、視認性がよいという特徴を有する。上記防眩、反射防止、防眩性反射防止の性質を次の表1に示す。

【0027】

【表1】

項目	防眩	反射防止	防眩性反射防止
正反射	少ない	少ない	少ない
拡散反射	多い	少ない	少ない
外光映り込み	少ない	若干ある	少ない
正透過光量	少ない	多い	やや少ない
拡散透過光量	多い	少ない	やや多い
透過光量 (正透過光量 +拡散透過光量)	少ない	多い	やや多い
解像度	低い	高い	やや高い
コントラスト	低い	高い	高い

【0028】透明基材フィルム

透明基材フィルムとしては、トリアセチルセルロースフィルム、ジアセチルセルロースフィルム、アセテートブチレートセルロースフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリアクリル系樹脂フィルム、ポリウレタン系樹脂フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルフィルム、トリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、(メタ)アクリロニトリルフィルム等が使用できるが、特に、トリアセチルセルロースフィルム、及び一軸延伸ポリエステルが透明性に優れ、光学的に異方性がない点で好適に用いられる。その厚みは通常8μm～1000μm程度のものが好適に用いられる。

【0029】防眩層

本発明の防眩層の表面には、防眩性を有する微細な凹凸が形成されている。このような微細な凹凸を形成する方法には、表面に微細な凹凸を有するマット状の賦型フィルムを用いて賦型を行なうか、プラスチックビーズ等のマット材6をパインダー樹脂に添加した防眩性塗料により塗膜を形成するか、あるいは表面賦型とマット材の添加を併用することによって行なうことができる。防眩性付与のためにマット材を用いずに表面に微細な凹凸を賦型する場合には、得られる防眩性反射防止フィルムの透明性が、特に損なわれない効果を有する。

【0030】前記賦型による微細な凹凸の形成に用いる賦型フィルムには、離型性のあるP E Tフィルム等のプラスチックフィルム上に所望の凹凸を設けたもの、又はP E Tフィルム等のプラスチックフィルム上に微細な凹凸層を設けたもの等、従来公知のものを用いることができる。

【0031】図1は前記賦型フィルムを使用することにより得られる、本発明の防眩性反射防止フィルムの層構成を示すものであり、1は透明基材フィルム、2は防眩

層、3は低屈折率層、4は第1低屈折率層、5は第2低屈折率層である。

【0032】前記記載のマット材には例えばプラスチックビーズが透明度が高く、マトリックス樹脂と屈折率が近いので好適に使用できる。このようにマット材の屈折率をできるだけ樹脂の屈折率に近いものにすると、塗膜の透明性が損なわれずに、しかも防眩性を増すことができる。このようなプラスチックビーズとしては、アクリルビーズ、ポリカーボネートビーズ、ポリスチレンビーズ、塩ビビーズ等が挙げられる。これらのプラスチックの粒径は、1～10μmが好適に使用される。

【0033】又、これらのマット材は樹脂組成物中で沈降しやすいため、これを防止するためにシリカ等の無機フィラーを添加してもよい。この無機フィラーは、添加すればするほどマット材の沈降防止には有効であるが、塗膜の透明性に悪影響を与えるので、0.1重量%未満程度添加するのが好ましい。この場合に使用するシリカは、従来のマット材として使用する粒径5μm程度のシリカとは、粒径が非常に小さい点で異なり、その添加効果も防眩性付与に有効ではない。又、その使用量も、従来のマット材が1～30重量%使用されるのに対し、本発明では使用量が極端に少ない点で異なる。尚、マット材の沈降防止のための沈降防止材である無機フィラーを添加しないで本発明を実施する場合には、塗料使用時にマット材が底に沈殿しているので、よくかき混ぜて均一にするとよい。

【0034】図2は前記マット材を防眩層を構成する樹脂に添加した場合の本発明の防眩性反射防止フィルムの層構成を示すものであり、マット材6により防眩性の凹凸を形成しているものである。

【0035】尚、特に図示はしないが、防眩層として前記防眩性塗料上に、更に表面賦型を施したもの用いてもよい。

【0036】防眩層に用いることのできるバインダー樹脂には、透明性のあるものであればどのような樹脂（例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化型樹脂、電離放射線硬化型樹脂等）でも使用することができる。防眩層にハード性を付与して、最終的に得られる防眩性反射防止フィルムに優れたハード性能を付与するためには、防眩層の厚みは0.5 μm以上、好ましくは、3 μm以上とすることにより硬度を維持することができ、防眩性反射防止フィルムにハード性能を付与することができる。

【0037】尚、本発明において、「ハード性能を付与する」あるいは「ハードコート」とは、JIS K 5400に示される鉛筆硬度試験で、H以上の硬度を示すものをいう。

【0038】又、防眩層の硬度をより向上させるために、防眩層に使用するバインダー樹脂には、反応硬化型樹脂、即ち、熱硬化型樹脂及び／又は電離放射線硬化型樹脂を用いることが望ましい。前記熱硬化型樹脂には、フェノール樹脂、尿素樹脂、ジアリルタレート樹脂、メラミン樹脂、グアニン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アミノアルキッド樹脂、メラミン-尿素共縮合樹脂、珪素樹脂、ポリシリコサン樹脂等が使用され、これらの樹脂に必要に応じて、架橋剤、重合開始剤等の硬化剤、重合促進剤、溶剤、粘度調整剤等を加えて使用する。

【0039】又、前記電離放射線硬化型樹脂としては、好ましくは、アクリレート系の官能基を有するもの、例えば、比較的低分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂、多価アルコール等の多官能化合物の（メタ）アクリレート等のオリゴマー又はプレポリマー及び反応性希釈剤としてエチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルピロリドン等の単官能モノマー並びに多官能モノマー、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1、6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等を比較的多量に含有するものが使用できる。

【0040】特に好適には、ポリエステルアクリレートとポリウレタンアクリレートの混合物が用いられる。その理由は、ポリエステルアクリレートは塗膜が非常に硬くてハードコートを得るのに適しているが、ポリエステルアクリレート単独ではその塗膜は衝撃性が低く、脆くなるので、塗膜に耐衝撃性及び柔軟性を与えるためにポリウレタンアクリレートを併用する。ポリエステルア

リレート100重量部に対するポリウレタンアクリレートの配合割合は30重量部以下とする。この値を越えると塗膜が柔らかすぎてハード性がなくなってしまうからである。

【0041】更に、上記の電離放射線硬化型樹脂を紫外線硬化型樹脂とするには、この中に光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラー-ベンゾイルベンゾエート、α-アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類や、光増感剤として、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリーn-ブチルホスフィン等を混合して用いることができる。特に本発明では、オリゴマーとしてウレタンアクリレート、モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等を混合するのが望ましい。

【0042】特に、電離放射線硬化型樹脂100重量部に対し、溶剤乾燥型樹脂を10重量部以上100重量部以下含ませるのが好ましい。前記溶剤乾燥型樹脂には、主として熱可塑性樹脂が用いられる。電離放射線硬化型樹脂に添加する溶剤乾燥型樹脂の種類は通常用いられるものが使用されるが、特に、電離放射線硬化型樹脂にポリエステルアクリレートとポリウレタンアクリレートの混合物を使用した場合には、使用する溶剤乾燥型樹脂にはポリメタクリル酸メチルアクリレート又はポリメタクリル酸ブチルアクリレートが塗膜の硬度を高く保つことができる。しかも、この場合、主たる電離放射線硬化型樹脂との屈折率が近いので塗膜の透明性を損なわず、透明性、特に、低ヘイズ値、高透過率、又、相容性の点において有利である。

【0043】又、透明基材フィルムとして、特にトリアセチルセルロース等のセルロース系樹脂を用いる時には、電離放射線硬化型樹脂に含ませる溶剤乾燥型樹脂には、ニトロセルロース、アセチルセルロース、セルロースアセテートプロピオネート、エチルヒドロキシエチセルロース等のセルロース系樹脂が塗膜の密着性及び透明性の点で有利である。

【0044】その理由は、上記のセルロース系樹脂に溶媒としてトルエンを使用した場合、透明基材フィルムであるトリアセチルセルロースの非溶解性の溶剤であるトルエンを用いるにもかかわらず、透明基材フィルム上にこの溶剤乾燥型樹脂を含む塗料の塗布を行なっても、透明基材フィルム上と塗膜樹脂との密着性を良好にすることはでき、しかもこのトルエンは、透明基材フィルムであるトリアセチルセルロースフィルムを溶解しないので、透明基材フィルムの表面は白化せず、透明性が保たれる利点があるからである。

【0045】防眩層の形成には透明基材フィルム上への塗布による方法又は転写により透明基材フィルム上に転写する方法が利用できる。

【0046】図1に示す防眩層を形成する場合、前者の塗布による方法には、透明基材フィルム上に直接又は他

の層を介して、例えばグラビアリバースコート法等により前記防眩層用の樹脂組成物を塗布し、次いで形成された塗膜上に表面が微細な凹凸を有するマット状の賦型フィルムを、該凹凸面を該塗膜側にしてラミネートし、次いで得られたラミネート物に対して加熱処理及び/又は電離放射線照射処理を行なって、該塗膜を硬化させ、かかる後、該賦型フィルムを剥離することにより形成できる。

【0047】又、後者の転写による方法には、前記賦型フィルムの該凹凸面上に、前記防眩層用の樹脂組成物を、例えばグラビアリバースコート法等により塗工して塗膜を形成し、一方、透明基材フィルムの表裏面の少なくとも一面に、直接又は他の層を介して、前記工程の塗膜が形成された転写フィルムを、その塗膜を内側にしてラミネートし、このラミネート物に対して加熱処理及び/又は電離放射線照射処理を行なって、該塗膜を硬化させ、その後、塗膜の硬化したラミネート物から前記賦型フィルムを剥離して形成することができる。尚、上記転写による方法は、該塗膜の硬化をラミネート前に行なってよい。

【0048】図2に示す防眩層を形成する場合は、前記防眩性塗料を透明基材フィルム1上に塗布すればよい。もちろん、図2の防眩層上に更に表面賦型を施すことも可能である。

【0049】本発明による防眩層は、塗布による塗膜であるので、その膜厚は上記したように0.5μm以上であり、気相法（例えば、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、プラズマCVD法等）による膜厚に比べて厚い。よって得られた反射防止フィルムにはハード性能が付与される。

【0050】防眩層の屈折率を高くするためには、高屈折率を持つバインダー樹脂を使用するか、防眩層に用いられるバインダー樹脂の屈折率よりも高い屈折率を有する高屈折率微粒子をバインダー樹脂に添加することによって行なうか、あるいはこれらを併用することによって行なう。

【0051】前記高屈折率を持つバインダー樹脂には、①芳香環を含む樹脂、②F以外のハロゲン化元素、例えば、Br、I、Cl等を含む樹脂、③S、N、P等の原子を含む樹脂等が挙げられ、これらの少なくとも一つの条件を満足する樹脂が高屈折率となるために望ましい。

【0052】前記①の樹脂の例には、ポリスチレン等のスチロール系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリビニルカルバゾール、ビスフェノールAのポリカーボネート等が挙げられる。

【0053】前記②の樹脂の例には、ポリ塩化ビニル、ポリテトラブロモビスフェノールAグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0054】前記高屈折率微粒子には、例えば、ZnO（屈折率1.90）、TiO₂（屈折率2.3~2.

7）、CeO₂（屈折率1.95）、Sb₂O₅（屈折率、1.71）、SnO₂、ITO（屈折率1.95）、Y₂O₃（屈折率1.87）、La₂O₃（屈折率1.95）、ZrO₂（屈折率2.05）、Al₂O₃（屈折率1.63）等が挙げられる。これらの高屈折率微粒子のうち、望ましくはZnO、TiO₂、CeO₂等を用いることにより、本発明の反射防止フィルムにUV遮蔽効果が更に付与されるので好ましい。又、アンチモンがドープされたSnO₂あるいはITOを用いることにより、電子伝導性が向上し、帶電防止効果によるほこりの付着防止、或いは本発明の反射防止フィルムをCRTに用いた場合の電磁波シールド効果が得られるので好ましい。高屈折率微粒子の粒径は、ハードコート層を透明とするためには400nm以下であることが好ましい。

【0055】防眩層にバインダー樹脂として電離放射線硬化型樹脂が使用される場合には、その硬化方法、即ち、電子線、又は紫外線の照射によって硬化することができる。例えば、電子線硬化の場合にはコックロフトワルトン型、パンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50~1000KeV、好ましくは100~300KeVのエネルギーを有する電子線等が使用され、紫外線硬化の場合には超高压水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等が使用できる。

【0056】低屈折率層

前記した防眩層上に接して低屈折率層が形成されている。この低屈折率層の屈折率n_Lは、防眩層の屈折率n_Hに比べて低い範囲のものであることは勿論であるが、前記式（1）及び式（2）から明らかなように、低屈折率層の厚みをh_Lとすると、下記の式（3）下記の式（4）

【0057】

$$【数3】 n_L = \sqrt{n_H} \quad \text{式 (3)}$$

【0058】

$$【数4】 n_L h_L = \lambda_0 / 4 \quad \text{式 (4)}$$

の関係を満たすように近づく程、反射防止効果は向上する。

【0059】低屈折率層の合計の膜厚は、上記式（3）及び（4）を満たすように選択されることが望ましいが、膜強度の確保等を考慮すると、50~200nm、好ましくは80~150nm程度にすることが望ましい。50nm未満だと上記式（4）による、反射を防止すべき中心波長が可視光領域よりも短波長にずれるため、反射防止効果が著しく低下してしまい、200nmを越えると上記式（4）による、反射を防止すべき中心波長が可視光領域よりも長波長にずれるため、反射防止効果が著しく低下してしまう。

【0060】低屈折率層の形成に使用される低屈折率材

料は、上記条件を満たすものであれば何でもよく、無機材料は、硬度が高く、気相法により膜を形成できるので、好適に使用される。

【0061】上記低屈折率無機材料としては、例えば、 LiF （屈折率1.4）、 MgF_2 （屈折率1.4）、 $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ （屈折率1.4） AlF_3 （屈折率1.4）、 NaMgF_3 （屈折率1.36）、 Na_3AlF_6 （水晶石、屈折率1.33）、 SiO_x （ $x: 1.8 < x < 2.2$ 、屈折率1.40～1.46）等が挙げられる。

【0062】この低屈折率層は、表面に微細な凹凸を有する防眩層上に形成されるため、低屈折率の形成により、防眩層の微細な凹凸の凹部に低屈折率層材料が集中して、低屈折率層の表面が平坦にならないようする。

【0063】低屈折率層の形成方法としては、気相法が好ましく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法等により形成することが望ましい。特に SiO_x により形成した膜、更に望ましくはプラズマCVD法で形成した膜は、膜の硬度が良好であり、耐擦傷性の膜となり、更に他の樹脂層との密着性に優れ、透明基材フィルムへの熱ダメージを他の気相法に比べて低減できるので好ましい。

【0064】本発明の防眩性反射防止フィルムにおいて、図1又は図2に示すように、低屈折率層3は異なる2種類の第1低屈折率層4、及び第2低屈折率層5がこの順に積層されて構成されている。この第1低屈折率層4及び第2低屈折率層5は上記したような低屈折率無機材料のうちから異なる2種類を用いて形成すればよいが、膜強度、密着性、耐擦傷性等を考慮すると、前記2層の低屈折率層のうち、どちらか一方の層が SiO_x 膜であることが望ましい。

【0065】第1低屈折率層4に SiO_x を用いた場合は、防眩性反射防止フィルムの強度が増すとともに、防眩層2との密着性に優れた低屈折率層を形成することができる。

【0066】又、第2低屈折率層5に SiO_x を用いた場合には、防眩性反射防止フィルムの強度が増し、下層の第1低屈折率層との密着性もよく、更に表面の耐擦傷性に優れ、下層の第1低屈折率層へ蒸着粒子が衝突することにより、第1低屈折率層の膜強度が増加した防眩性反射防止フィルムを得ることができる。

【0067】又、 SiO_x 膜は第1低屈折率層として用いるよりも第2低屈折率層として用いた方が若干反射防止効果が高い。

【0068】上記した SiO_x 膜だけでは屈折率があまり低くないため、光学的反射防止効果に乏しいため、 SiO_x よりも低い屈折率を有する低屈折率無機材料で、もう一方の低屈折率層を形成する。この場合、特に MgF_2 を用いると、耐水性が付与される上に、低電力で蒸着することができるため、透明基材フィルムへの熱ダメ

ージが少ない点で好ましい。

【0069】上記第1低屈折率層及び第2低屈折率層の膜厚はそれぞれ、光学的特性機能及び機械的強度発現の点等から1.0～1.00nmが望ましい。又、上記2層の合計の理想的な膜厚は上述したが、上記2層各々の膜の特性をバランスよく発現させるためには、上記2層の膜厚は互いに等しいことが望ましい。

【0070】他の層

本発明の防眩性反射防止フィルムには、上記した各層の他に、各機能性を付与するための層を更に設けることができる。例えば、透明基材フィルム～防眩層間の密着性を接着性を向上させる等の理由で、透明基材フィルム上にプライマー層や、あるいは接着剤層を設けたり、又、ハード性能向上のためにハードコート層を複数層設けてもよい。上記のように透明基材フィルム～防眩層間に形成される他の層の屈折率は、透明基材フィルムの屈折率と防眩層の屈折率との中間の値とすることが好ましい。

【0071】他の層の形成方法は、上記のように透明基材フィルム上直接又は間接的に塗布して形成してもよく、又、透明基材フィルム上に防眩層を転写により形成する場合には、あらかじめ表面に微細な凹凸を有する転写フィルム上に形成した防眩層上に他の層を塗布して形成し、その後、透明基材フィルムと転写フィルムとを前記塗布面を内側にしてラミネートし、次いで転写フィルムを剥離することにより、透明基材フィルム上に他の層を転写してもよい。

【0072】本発明の防眩性反射防止フィルムの下面には、粘着剤が塗布されていてもよく、この場合、防眩性反射防止フィルムは反射防止すべき対象物、例えば、偏光素子に貼着して用いることができる。

【0073】偏光板及び液晶表示装置

偏光素子に本発明の防眩性反射防止フィルムをラミネートすることによって、反射防止性の改善された偏光板とすることができる。この偏光素子には、よう素又は染料により染色し、延伸してなるポリビニルアルコールフィルム、ポリビニルホルマーフィルム、ポリビニルアセタールフィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体系ケン化フィルム等を用いることができる。このラミネート処理にあたって接着性を増すため及び静電防止のために、前記防眩性反射防止フィルムの透明基材フィルムが、例えば、トリアセチルセルロースフィルムである場合には、トリアセチルセルロースフィルムにケン化処理を行なう。このケン化処理は、トリアセチルセルロースフィルムに防眩層を施す前又は後のどちらでもよい。

【0074】図3に本発明の反射防止フィルムが使用された偏光板の一例を示す。図中、7は本発明の防眩性反射防止フィルムであり、前記で説明したように透明基材フィルムとしてのTACフィルム（トリアセチルセルロースフィルムの略）8、防眩層9、第1低屈折率層11

及び第2低屈折率層12からなる低屈折率層10から形成されている。該防眩性反射防止フィルム7が偏光素子13上にラミネートされており、一方、偏光素子13の他面にはTACフィルム14がラミネートされている。この偏光板の各層間には必要に応じて接着剤層が設けられる。特に防眩層9とTACフィルム8との間に接着剤層を設けることが望ましい。この図3に示した偏光板の層構成は、TACフィルム/偏光素子/防眩性反射防止フィルムと簡略に表示することができる。

【0075】図4に本発明の防眩性反射防止フィルムが使用された液晶表示装置の一例を示す。液晶表示素子15上に、図3に示した偏光板、即ち、TACフィルム/偏光素子/防眩性反射防止フィルムからなる層構成の偏光板がラミネートされており、また液晶表示素子15の他方の面には、TACフィルム/偏光素子/TACフィルムからなる層構成の偏光板がラミネートされている。又、バックライトは図4に示すように、図4の下側から照射される。本発明の防眩性反射防止フィルムは通常バックライトの出射側に配置される。又、最下面のTACフィルム13の表面に通常の反射防止処理を施してもよい。尚、STN型の液晶表示装置には、液晶表示素子と偏光板との間に、位相差板が挿入される。この液晶表示装置の各層間には必要に応じて接着剤層が設けられる。

【0076】

【実施例】

【実施例1】厚さ80μmのトリアセチルセルロースフィルム(F-T-UV-80:商品名、富士写真フィルム製、屈折率1.49)を透明基材フィルムとして用意した。一方、表面に微細な凹凸を有する厚さ50μmのPETフィルム(T-600:商品名、ダイヤホイル

製)上に、ZnO超微粒子(ZS-300:商品名、住友セメント製、屈折率1.9)と電離放射線硬化型樹脂(HN-2:商品名、三菱油化製、屈折率1.54)を重量比で2:1に混合して得られた樹脂組成物を、7μm/dryとなるようにグラビアリバースコートにより塗工し、電子線を175kVで4Mrad照射し、塗膜を硬化してハード性を有する高屈折率の防眩層を形成した。得られたPETフィルム上に、接着剤(タケラック:商品名、武田薬品工業製)を、厚さ4μm/dryとなるようにグラビアリバースコートにより塗工して接着剤層を形成し、次いでこの接着剤層を介して、前記透明基材フィルム上にラミネートし、40℃で3日間エージングした後、前記PETフィルムを剥離して、防眩層を得た。

【0077】次いで前記防眩層上に、下記表1に示す膜厚にて、MgF₂膜を真空蒸着法にて形成し、次いで更にSiO_x膜をプラズマCVD法にて形成して低屈折率層を形成し、各々の防眩性反射防止フィルムを得た。

【0078】実施例1に対し、比較例として、上記低屈折率層の代わりにプラズマCVD法にてSiO_xを1000Åの厚みに形成した防眩性反射防止フィルム、及び真空蒸着法にてMgF₂を1000Åの厚みに形成した防眩性反射防止フィルムをそれぞれ作成し、全光線透過率(T)、拡散透過率(D)、直線透過率(PT)、ヘイズ値(H=D/T)、及び硬度について、実施例1と比較した。その結果を下記表2に示す。

【0079】

【表2】

実験	SiO _x (Å)	MgF ₂ (Å)	T (%)	D (%)	PT (%)	H (%)	硬度
TAC原反	—	—	92.9	0.4	92.5	0.4	4B
比較例A	1000	—	93.8	12.2	81.6	13.0	3H
比較例B	—	1000	95.0	12.4	82.6	13.0	H
実験1	250	750	94.7	12.3	82.4	13.0	2H
実験2	500	500	94.4	12.3	82.1	13.0	2H
実験3	750	250	94.1	12.2	81.9	13.0	2H

【0080】【実施例2】厚さ80μmのトリアセチルセルロースフィルム(F-T-UV-80:商品名、富士写真フィルム製、屈折率1.49)上に、粒径5μmのポリメタクリル酸メチルビーズと電離放射線硬化型樹脂(HN-2:商品名、三菱油化製、屈折率1.54)及びZnO超微粒子(ZS-300:商品名、住友セメント製、屈折率1.9)を重量比で1:10:20

の割合で混合した樹脂を膜厚6μm/dryとなるようグラビアリバースコートにより塗工し、電子線を150kVで4Mrad照射し、塗膜を硬化した。トリアセチルセルロースフィルム上に形成された硬化塗膜の表面は、ポリメタクリル酸メチルビーズの微細な粒による微細な凹凸が形成されていた。この硬化塗膜上に、下記表1に示す膜厚にて、SiO_x膜、MgF₂膜の順にそれ

ぞれ真空蒸着法にて低屈折率層を形成し、各々の防眩性反射防止フィルムを得た。

【0081】実施例2に対し、比較例として、上記低屈折率層の代わりに真空蒸着法にて SiO_x を 1000\AA の厚みに形成した防眩性反射防止フィルム、及び MgF_2 を 1000\AA の厚みに形成した防眩性反射防止フィルムを得た。

ムをそれぞれ作成し、全光線透過率 (T)、拡散透過率 (D)、直線透過率 (PT)、ヘイズ値 (H=D/T)、及び硬度について、実施例2と比較した。その結果を下記表3に示す。

【0082】

【表3】

実験	MgF_2 (\AA)	SiO_x (\AA)	T (%)	D (%)	PT (%)	H (%)	硬度
TAC原反	—	—	92.9	0.4	92.5	0.4	4B
比較例A	1000	—	93.0	12.1	80.9	13.0	H
比較例B	—	1000	91.8	11.9	79.9	13.0	3H
実験1	250	750	92.1	12.0	80.1	13.0	2H
実験2	500	500	92.4	12.0	80.4	13.0	2H
実験3	750	250	92.7	12.1	80.6	13.0	2H

【0083】

【発明の効果】本発明の反射防止フィルムによれば、透明基材フィルム上に形成された防眩層上に前記防眩層よりも低い屈折率を有する低屈折率層が形成されており、かつ、前記低屈折率層は異なる2種類の層からなり、かつ前記防眩層の屈折率が、前記防眩層の、前記低屈折率層が接している面とは反対側の面に接している層の屈折率よりも高いので、防眩層とその防眩層が接している低屈折率層の面とは反対側の面に接している層との界面における光の反射を低減することができる。従って本発明の防眩性反射防止フィルムは防眩性を有すると同時に反射防止効果に優れる。

【0084】又、前記したように、低屈折率層を2層構成とすることにより、低屈折率材料の各々の欠点を相互に解消することができる。例えば、前記第1低屈折率層を MgF_2 膜、第2低屈折率層を SiO_x 膜とした場合は、反射防止フィルムの強度が増し、更に表面の耐擦傷性に優れた光学的反射防止効果の高い防眩性反射防止フィルムを得ることができる。

【0085】又、第1低屈折率層5を SiO_x 膜、第2低屈折率層を MgF_2 膜とした場合には、反射防止フィルムの強度が増すとともに、防眩層との密着性に優れ、更に光学的反射防止効果の高い防眩性反射防止フィルムを得ることができる。又、本発明の防眩性反射防止フィルムをラミネート、貼着等により積層したもの、例えば、偏光板、液晶表示装置は、上記の防眩・反射防止効果が付与される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の防眩性反射防止フィルムの層構成を示す断面図である。

【図2】本発明の防眩性反射防止フィルムの他の層構成を層構成を示す断面図である。

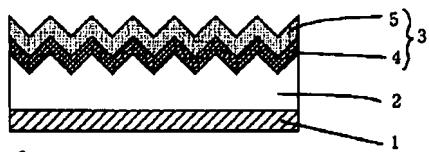
【図3】本発明の防眩性反射防止フィルムがラミネートされた偏光板の層構成を示す断面図である。

【図4】本発明の防眩性反射防止フィルムがラミネートされた偏光板を使用した液晶表示装置の層構成を示す断面図である。

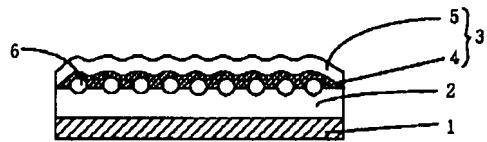
【符号の説明】

- 1 透明基材フィルム
- 2 防眩層
- 3 低屈折率層
- 4 第1低屈折率層
- 5 第2低屈折率層
- 6 マット材
- 7 防眩性反射防止フィルム
- 8 TAC基材フィルム
- 9 防眩層
- 10 低屈折率層
- 11 第1低屈折率層
- 12 第2低屈折率層
- 13 偏光素子
- 14 TACフィルム
- 15 液晶表示素子

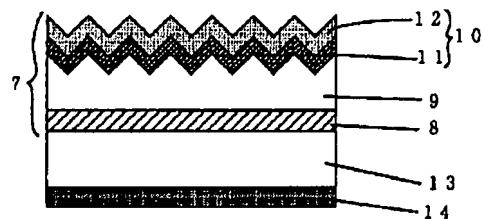
【図 1】



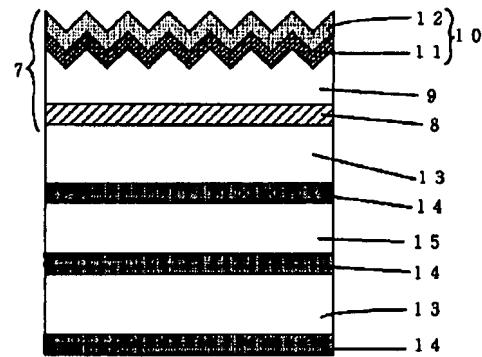
【図 2】



【図 3】



【図 4】



パックライト